

日本国特許庁
PATENT OFFICE
JAPANESE GOVERNMENT

JCC996 U.S. PTO
09/827927



04/09/01

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日
Date of Application:

2000年10月12日

出願番号
Application Number:

特願2000-312195

出 願 人
Applicant(s):

ジェイエスアール株式会社

2001年 3月16日

特許庁長官
Commissioner,
Patent Office

巴川耕強

出証番号 出証特2001-3021166

【書類名】 特許願
【整理番号】 J010-09019
【提出日】 平成12年10月12日
【あて先】 特許庁長官 殿
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
【氏名】 原 武 生
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
【氏名】 岩 永 伸一郎
【発明者】
【住所又は居所】 東京都中央区築地二丁目11番24号 ジェイエスアール株式会社内
【氏名】 佐 藤 穂 積
【特許出願人】
【識別番号】 000004178
【氏名又は名称】 ジェイエスアール株式会社
【代理人】
【識別番号】 100081994
【弁理士】
【氏名又は名称】 鈴 木 俊一郎
【選任した代理人】
【識別番号】 100103218
【弁理士】
【氏名又は名称】 牧 村 浩 次
【選任した代理人】
【識別番号】 100107043

【弁理士】

【氏名又は名称】 高 畑 ちより

【選任した代理人】

【識別番号】 100110917

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴 木 亨

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 014535

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9912908

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 複合シートおよびその製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項1】 磁性を有する纖維状フィラー(A)と、熱および／または光で硬化したバインダー(B)と、有機微粒子または無機微粒子(C)とを含み、前記磁性を有する纖維状フィラー(A)がシートの厚み方向に配向していることを特徴とする複合シート。

【請求項2】 前記磁性を有する纖維状フィラー(A)が、磁性を有する金属纖維、纖維軸方向と纖維円周方向とが異なる磁化率である纖維および表面に磁性体を付着した纖維から選ばれる1種であることを特徴とする請求項1記載の複合シート。

【請求項3】 前記磁性を有する纖維状フィラー(A)が、表面に貴金属が付着された導電性のフィラーであり、前記有機微粒子または無機微粒子(C)が絶縁性であること特徴とする請求項1または2に記載の複合シート。

【請求項4】 前記有機微粒子または無機微粒子(C)からなる絶縁性微粒子の平均粒径が $1 \sim 100 \mu\text{m}$ であることを特徴とする請求項3に記載の複合シート。

【請求項5】 前記有機微粒子または無機微粒子(C)からなる絶縁性微粒子の組成物中での体積分率が $2 \sim 50\%$ であることを特徴とする請求項3または4に記載の複合シート。

【請求項6】 前記磁性を有する纖維状フィラー(A)の纖維方向の熱伝導率および前記有機微粒子または無機微粒子(C)の熱伝導率がいずれも $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上であることを特徴とする請求項1～5記載のいずれかに記載の複合シート。

【請求項7】 前記複合シートが、異方導電性を有するシートであることを特徴とする請求項3～5のいずれかに記載の複合シート。

【請求項8】 前記複合シートが、熱伝導性と異方導電性とを有するシートであることを特徴とする請求項6に記載の複合シート。

【請求項9】 磁性を有する纖維状フィラー(A)と、熱および／または光

で硬化するバインダー(B)と、有機微粒子または無機微粒子(C)とからなるシート状組成物を、該シート状組成物のシートの厚み方向に磁場を印加させ、前記磁性を有する纖維状フィラー(A)をシートの厚み方向に配向させながら、前記バインダー(B)を熱および／または光で硬化させて得ることを特徴とする複合シートの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の技術分野】

本発明は、複合シートに関する。さらに詳しくは、絶縁性を有し、耐久性の良好な異方導電性複合シートに関する。

【0002】

【発明の技術的背景】

近年、電気機器あるいは電子機器の高性能化、小型化、あるいは高密度配線化に伴い、半導体素子の電極数が増加し、電気回路部品、電気回路基板等の検査、計測あるいは相互間の電気的接続は微細な電極間ピッチを介して行われるようになっている。そして、このような半導体素子の電極ピッチもますます微細化する傾向にあり、半導体素子の基板への実装ならびにその検査において、微細化した電極ピッチを、短絡なく、低抵抗で、確実に接続することが大きな課題となってきた。

【0003】

これに対応して、ハンダ付けあるいは機械的嵌合などの手段を用いずにコンパクトな電気的接続を達成し、機械的な衝撃や歪みを吸収してソフトな接続を可能とするような異方導電性シートの開発が試みられていた。たとえば、特公昭56-48951号公報、特開昭51-93393号公報、特開昭53-147772号公報、特開昭54-146873号公報には、シートの厚さ方向にのみ導電性を示すもの、あるいは加圧された際に厚さ方向にのみ導電性を示す多数の加圧導電性導電部を有するような種々の構造の異方導電性シートが記載されており、このような異方導電は、回路基板等の電気検査等の際に電極を傷つけることなく、確実な電気的接続を達成できる点で有効であり、また、このうち、樹脂中に導

電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートは、特に、微細化した電極ピッチの接続に有効であった。

【0004】

しかしながら、電子回路基板等の電極寸法や電極間寸法のさらなる微細化、高密度化の進展に対応して、異方導電性シートの導電部においても、一層の微細化が求められるようになってきていた。

たとえば、半導体素子等の導電部のピッチ間隔は、これまで $500\mu m$ 程度であったものが、 $100\mu m$ あるいはそれ以下のピッチ間隔の電子回路基板等も現れるなど、半導体素子等の導電部の電極ピッチが一層微細化してきており、磁性体粒子のシートの厚み方向への配向等によって形成される異方導電性シートの導電部と、半導体素子等の導電部との電気的接続を正確かつ確実に確保するためには、異方導電性シート中の導電部の間隔を、たとえば数十 μm 程度の間隔にするなど異方導電性シートの導電部を一層高密度化することが必要となってきた。

【0005】

このため、樹脂中に導電性粒子を有し、該導電性粒子がシートの厚み方向に配向して導電部を形成しているような異方導電性シートにおいては、異方導電性シートに含まれる導電性粒子自体を微細化して、該導電性微粒子を厚み方向に配向させた異方導電性シートの開発が試みられていた。しかしながら、このような微細な導電性粒子を用いて異方導電性シートの導電部のピッチ間隔の微細化を行っても、導電性粒子の微細化にともない異方導電性シートの厚み方向に配向した導電性粒子同士の間の接触抵抗が増大し、導電性の低下をもたらすという問題点があった。また、異方導電性シートの導電部を高密度化する場合には、異方導電性シートの成形時における導電性粒子の配向性が重要な要素となるが、配向精度の問題から、厚み方向に配向した導電性粒子の列からなる導電部の接触頻度が高まり、シートの厚みと垂直方向の絶縁性が低下することがあるなどの問題点もあった。さらに、このような微細な導電性粒子間の接触抵抗の低減あるいは、導電部同士の接触を低減させるため、異方導電性シートの薄層化が試みられたが、薄層

化すると導電性シート厚のばらつき、シートの歪み等が生じるとともに、異方導電性シートの耐久性が低下するという問題点があった。

【0006】

本発明者らは、硬化または半硬化状態にあるバインダー中に、磁性体および貴金属が表面に付着された纖維状フィラーがシートの厚み方向に配向した異方導電性シートによれば、微細な電極でも導電性を犠牲にすることなく、電気的接続が可能であることを既に見出している。しかしながら、この異方導電性シートは通常の使用においては、異方導電性に関して何ら問題は生じないものの、異方導電性シートに誤って過度の荷重が与えられた場合、特に荷重が繰り返し与えられた場合に、シートの厚みと垂直方向の絶縁性が突然低下する現象が見られ、その解決が望まれていた。

【0007】

そこで、本発明者らは上記問題を解決すべく鋭意研究し、過度の荷重が加えられた場合には当初絶縁されていた隣接フィラー間でバインダーがミクロな破壊を起こすことにより、絶縁性が不十分になることを見いだした。そして、その対策として、隣接するフィラー間の隙間を埋めるバインダー中に微粒子を適度に分散させておくと、絶縁性の低下を抑制することができるを見い出した。

【0008】

さらに、この異方導電性シートは、耐熱性および機械的強度に優れ、しかも半導体素子との密着性にも優れていることを見出すとともに、磁性を有する纖維状のフィラーとして纖維方向に高い熱伝導性を示すフィラーを用い、微粒子として高い熱伝導性を有する絶縁性の無機微粒子を用いれば、同時に良好な熱伝導性を示すことにより、半導体素子駆動時の発熱による誤動作の問題解決に有効であるを見いだし、本願発明を完成するに至った。

【0009】

【発明の目的】

本発明は、上記のような従来技術に伴う問題点を解決しようとするものであつて、過度の荷重が加えられた場合にもシートの厚み方向と垂直方向の絶縁性の低下が起りにくく、纖維状フィラーがシートの厚み方向に配向した異方導電性を

有する複合シートを提供することを目的としている。

【0010】

また、導電部が低抵抗であってシートの厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、耐久性、機械的強度および半導体素子の電極部との接続安定性に優れた異方導電性シートを提供することを目的としている。さらに、本発明は、良好な熱伝導性を示す異方導電性シートを提供することを目的としている。

【0011】

【発明の概要】

本発明に係る複合シートは磁性を有する纖維状フィラー（A）と熱および／または光で硬化するバインダー（B）と有機微粒子または無機微粒子（C）からなる組成物を、該シート状組成物のシートの厚み方向と平行な磁場を印加させ、前記磁性を有する纖維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させながら、前記バインダー（B）を熱および／または光で硬化させて得ることを特徴としている。本発明に係わる複合シートでは前記磁性を有する纖維状フィラー（A）が、磁性を有する金属纖維、または纖維軸方向と纖維円周方向とが異なる磁化率である纖維、または表面に磁性体を付着した纖維であることが好ましい。

【0012】

さらに、本発明に係わる複合シートは磁性を有する纖維状フィラー（A）が、表面に貴金属が付着された導電性フィラーであり、かつ、前記有機微粒子または無機微粒子（C）が $1 - 100 \mu\text{m}$ の平均粒径の絶縁性粒子で、組成物中で、その体積分率が2～50%である異方導電性を有する複合シートであることを特徴としている。

【0013】

また、本発明に係わる複合シートは磁性を有する纖維状フィラー（A）の纖維方向の熱伝導率ならびに有機微粒子または無機微粒子（C）の熱伝導率がいずれも $100 \text{ W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 以上である熱伝導性と異方導電性の機能を兼ね備えた複合シートであることを特徴としている。

【0014】

【発明の具体的説明】

<複合シート>

本発明に係る複合シートは、磁性を有する纖維状フィラー(A)と、熱および／または光で硬化するバインダー(B)と、有機微粒子または無機微粒子(C)とを含有し、該バインダー中(B)に前記纖維状フィラー(A)がシートの厚み方向に配向しているシートである。そして、前記纖維状フィラーを特定のフィラーとすることにより、異方導電性、あるいは異方導電性と熱伝導性とを示すシートとすることができます。すなわち、前記磁性を有する纖維状フィラーが高い導電性を有するものの場合には、異方導電性を有する複合シートを提供するものとなり、さらにそれが纖維方向に高い熱伝導性を有するものの場合には、熱伝導性をも兼ね備えた複合シートを提供するものとなる。

【0015】

このような複合シートは、磁性を有する纖維状フィラー(A)と熱および／または光で硬化するバインダー(B)と有機微粒子または無機微粒子(C)とからなるシート状組成物を、該シート用組成物の厚み方向に平行な磁場を印加させ、それによってシート内の磁性を有する纖維状フィラーをシートの厚み方向に配向させるとともに、バインダーを熱および／または光で硬化または半硬化させることにより得ることができる。

【0016】

以下に詳細に説明する。

なお、本明細書においては、「配向」とは纖維状のフィラーがほぼ一定の方向を向いている場合を意味する。

<シート状組成物>

磁性を有する纖維状フィラー(A)

本発明に用いられる「磁性を有する纖維状フィラー(A)」としては、本発明に用いるシート状組成物に磁場を印可した際に、該纖維が、屈折、破断なく磁場方向にほぼ平行に配向しうる程度の強度を一定の直径のもとに有し、また、本発明に係るシートを形成あるいは使用する際に必要に応じ加えられる熱に対する耐性を有する（たとえば、融点が100℃以上）、一定の好ましいアスペクト比を有する纖維状のフィラーである。

【0017】

このような磁性を有する纖維状フィラー(A)としては、金属纖維、または纖維軸方向と纖維円周方向に異なる磁化率を有する纖維、表面に磁性体を付着した纖維が挙げられる。

このような金属纖維としては、纖維状に加工されることにより、形状に由来した磁気異方性を示すFe, Co, Ni, などの金属、その合金またはそれらの酸化物などのような磁性を有する纖維が挙げられる。

【0018】

纖維軸方向と纖維円周方向に異なる磁化率を有する纖維としては、たとえば、炭素纖維、アラミド纖維、ポリパラベンズアゾール類の纖維など芳香環が纖維方向に平行に並んだ構造を取りやすく、本質的に磁気異方性を示す纖維が挙げられる。

このような纖維のうち、炭素纖維としては、たとえば、原料の種類によって、セルロース系、PAN系、ピッチ系などの炭素纖維のうちから選択することができ、良好な熱伝導性を付加する観点からは、ピッチ系の炭素纖維を用いることが好ましい。ピッチ系の炭素纖維のうち、異方性炭素纖維または等方性炭素纖維のいずれも使用することができる。アラミド纖維としては、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド、ポリ-m-フェニレンイソフタルアミドなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンテレフタルアミド纖維が好ましい。ポリパラベンズアゾール類の纖維としては、ポリ-p-フェニレンベンゾピスオキサゾール、ポリ-p-フェニレンベンゾピスチアゾールなどが挙げられ、このうち、ポリ-p-フェニレンベンゾピスオキサゾールが好ましい。

【0019】

さらに、前記炭素纖維、アラミド纖維、ポリパラベンズアゾール類の纖維などの纖維軸方向と纖維円周方向に異なる磁化率を有する纖維あるいは、これらの纖維またはこれ以外の纖維に、Fe、Co、Niなどの磁性体を付着させた纖維も纖維状フィラー(A)として用いることができる。

このような炭素纖維、アラミド纖維、ポリパラベンズアゾール類の纖維以外の纖維としては、公知の再生纖維、合成纖維が挙げられ、たとえば、レーヨンなど

からなる再生纖維、ナイロン6、ナイロン66などの脂肪族ポリアミド、ポリエチレンテレフタレート(PET)、ポリアクリロニトリル(PAN)、ポリビニルアルコール(PVA)、ポリプロピレン(PP)、ポリ塩化ビニル(PVC)、ポリエチレン(PE)などの合成纖維、ポリフェニレンスルフィド(PPS)、超高分子量ポリエチレン(UHMWPE)、ポリオキシメチレン(POM)などのいわゆる耐熱性の高い高分子からなる纖維、全芳香族ポリエステル、ポリイミドなどのいわゆる高弾性率、高強度な高分子からなる纖維、ガラス纖維などが挙げられる。

【0020】

このうち、耐熱性、強度などの観点からは、たとえば、全芳香族ポリエステル、ポリイミド、ガラス纖維が好ましく、さらに、ポリイミド、全芳香族ポリエステルなどを特に好ましく用いることができる。

このような、炭素纖維、アラミド纖維などの纖維軸方向と纖維円周方向に異なる磁化率を有する纖維あるいは、これら纖維またはこれら以外の纖維に付着させる磁性体としては、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば、纖維表面全体に層状に付着していても、層を形成せずに纖維表面に一部に付着してもよい。

【0021】

このような磁性体としては、強磁性体が好ましく、たとえば、鉄、コバルト、ニッケルなどの金属もしくは該金属からなる合金が挙げられ、さらに、鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属を含有する金属間化合物あるいは該金属の金属酸化物などの金属化合物が挙げられる。

これらの強磁性体の纖維状フィラーへの付着率(付着面積率)は、特に限定されず、前述したとおり、後述する方法により、磁場を印加した場合に磁場方向に配向しうる程度の磁性を示せば特に限定されないが、たとえば、纖維状フィラー表面における磁性体の付着率(付着面積比)は30%以上であるものが好ましく、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは80%以上であることが望ましい。また、強磁性体を纖維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚は、たとえば、0.01~10μm、好ましくは0.1~5μm、特に好ましくは0.2~1μmであることが望ましい。

【0022】

纖維表面への磁性体の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。

本発明で用いられる磁性を有する纖維状フィラー(A)の形状は、円筒形状のものが好ましく用いられる。

このような纖維の直径は、好ましくは5~500μm、さらに好ましくは10~200μmである。

【0023】

このような「磁性を有する纖維状フィラー(A)」が、シート状組成物の全体積中に含有される量は、シート状組成物の全体積中に合計で2~70容量%の量であることが好ましく、さらに好ましくは10~60容量%の量であることが望ましい。

この割合が2容量%未満であると、シート状組成物を硬化したシートの厚み方向の熱伝導性あるいは導電性を充分には高めることができないことがあり、一方、この割合が70容量%を超えると、得られる複合シートは脆弱なものとなりやすく、複合シートとして必要な弾性が得られないことがある。

(異方導電性を有する複合シート、熱伝導性を有する複合シート)

本発明で用いられる磁性を有する纖維状フィラー(A)が、纖維方向に高い導電性を有する場合には、異方導電性の複合シートとすることができます、前記磁性を有する纖維状フィラー(A)が、纖維方向に高い熱伝導性を有する場合には、得られる複合シートを熱伝導性の複合シートとすることもできる。

【0024】

熱伝導性を有する複合シートを得る場合、上述した磁性を有する纖維状フィラー(A)の纖維方向の熱伝導率($W \cdot m^{-1} \cdot K^{-1}$)は、100以上、好ましくは500以上、特に好ましくは1200以上であることが望ましい。前記纖維状フィラーのうち熱伝導性を有する複合シート用の纖維状フィラーとしては、炭素纖維、アラミド纖維、ポリパラベンズアゾール類の纖維およびこれらに磁性体を付着させたものが好ましい。また、Fe、Co、Niからなる金属纖維も好ましく用いることができる。

【0025】

異方導電性を有する複合シートを得る場合、前記磁性を有する纖維状フィラー(A)としては、前記に例示した、金属纖維または纖維軸方向と纖維円周方向に異なる磁化率を有する纖維または表面に磁性体を付着した纖維に導電性を付与する金属をさらに付着させればよい。このような材料としては、空気中で酸化され難く、高い導電性を有する貴金属が好ましく、このような貴金属としては、たとえば、金、銀、ルテニウム、パラジウム、ロジウム、オスミウム、イリジウム、白金などが挙げられ、好ましくは、金、銀である。このような貴金属は、複合シートが導電性を有するよう纖維表面に付着していれば、纖維表面全体に膜状に付着していても、表面全体でなくてもよい。纖維表面への貴金属の付着方法については、たとえば化学メッキなどの無電解メッキなどにより行うことができる。また、このような貴金属は、酸化防止効果を有することから、貴金属を最も外側に付着させることが好ましい。このような前記磁性体および貴金属が表面に付着した纖維としては、たとえば、炭素纖維表面に磁性体としてニッケルを付着し、その表面に金あるいは銀などの貴金属を付着させた纖維が挙げられる。

【0026】

貴金属の纖維状フィラーへの付着率（付着面積比）は、好ましくは30%以上、さらに好ましくは50%以上、特に好ましくは80%以上であることが望ましい。また、貴金属を纖維状フィラー表面上に付着させる際の膜厚としては、たとえば、0.01~2μm、好ましくは0.02~1μm、特に好ましくは0.05~0.5μmであることが望ましい。

【0027】

このような本発明で用いられる磁性を有する纖維状フィラー(A)として、表面がシランカップリング剤などのカップリング剤でさらに処理されたものも適宜用いることができる。磁性を有する纖維状フィラーの表面がカップリング剤でさらに処理されていると、纖維状フィラーと前記バインダーとの接着性が高くなり、その結果、得られる熱伝導性複合シートあるいは導電性複合シートは、耐久性が高いものとなる。

【0028】

バインダー(B)

本発明の複合シートを形成するシート状組成物には、バインダーとしては、ゴム状重合体あるいは樹脂状重合体のいずれでも使用可能で、硬化または半硬化前の状態で液状であるバインダーを好ましく用いることができる。また、バインダーには、光硬化性成分および／または熱硬化性成分を添加することもでき、さらに、バインダー成分であるゴム状重合体あるいは樹脂状重合体が光硬化性成分および／または熱硬化性成分を兼ねることもできる。

【0029】

以下に、本発明に用いられるゴム状重合体、樹脂状重合体、光硬化性成分および熱硬化性成分について説明する。

(ゴム状重合体)

本発明で用いられるゴム状重合体としては、具体的には、ポリブタジエン、天然ゴム、ポリイソプレン、SBR、NBRなどの共役ジエン系ゴムおよびこれらの水素添加物、ステレンブタジエンブロック共重合体、ステレンイソプレンブロック共重合体などのブロック共重合体およびこれらの水素添加物、クロロブレン、ウレタンゴム、ポリエステル系ゴム、エピクロルヒドリンゴム、シリコーンゴム、エチレンプロピレン共重合体、エチレンプロピレンジエン共重合体などが挙げられる。これらのうち、成形加工性、耐候性、耐熱性などの点から、特にシリコーンゴムが好ましい。

【0030】

ここでシリコーンゴムについてさらに詳細に説明する。シリコーンゴムとしては、液状シリコーンゴムを用いることが好ましい。液状シリコーンゴムは、縮合型、付加型などのいずれであってもよい。具体的にはジメチルシリコーン生ゴム、メチルフェニルビニルシリコーン生ゴムあるいはそれらがビニル基、ヒドロキシル基、ヒドロシリル基、フェニル基、フルオロ基などの官能基を含有したものなどを挙げることができる。

(樹脂状重合体)

本発明に用いられる樹脂状重合体としては、具体的には、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、メラミン樹脂、不飽和ポリエステル樹脂などが使用可能である。こ

のうち、エポキシ樹脂を用いることが好ましい。

【0031】

エポキシ樹脂としては、1分子中に2個以上のエポキシ基を有するものが好ましく、たとえば、フェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

（光硬化性成分）

本発明に用いられるバインダーに含まれる光硬化性成分としては、紫外線、電子線等により硬化する光ラジカル重合性、光カチオン重合性、配位光重合性、光重付加反応性であるモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーが挙げられる。このような光硬化性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーまたはポリマーとしては、（メタ）アクリル系化合物、ビニルエーテル-マレイン酸共重合体等の光ラジカル重合性、チオール-エン系化合物等の光重付加反応性のものが好ましく、このうち、（メタ）アクリル系化合物が特に好ましい。本発明に用いられる光硬化性成分としては、このうち光硬化に要する時間が短時間である（メタ）アクリル系化合物のモノマーが好ましく用いられる。

【0032】

このような（メタ）アクリル系化合物の光重合性のモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーを誘導しうるモノマーとしては、具体的には、アクリロニトリル、メタクリロニトリルなどのシアノ基含有ビニル化合物、（メタ）アクリルアミド化合物および（メタ）アクリル酸エステルなどが挙げられる。

前記（メタ）アクリルアミド化合物としては、アクリルアミド、メタクリルアミド、N、N-ジメチルアクリルアミドなどが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いられる。

【0033】

前記（メタ）アクリル酸エステル類としては、メチル（メタ）アクリレート、エチル（メタ）アクリレート、ブチル（メタ）アクリレート、2-エチルヘキシ

ル(メタ)アクリレート、ヒドロキシエチル(メタ)アクリレート、フェニル(メタ)アクリレート、ベンジル(メタ)アクリレート、フェノキシエチル(メタ)アクリレート、シクロヘキシル(メタ)アクリレート、イソボルニル(メタ)アクリレート、トリシクロデカニル(メタ)アクリレートなどの単官能(メタ)アクリレートが挙げられ、これらは単独あるいは混合して用いられる。

【0034】

また、多官能性(メタ)アクリレートとしては、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、トリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、テトラエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,3-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、1,4-ブタンジオールジ(メタ)アクリレート、ネオペンチルグリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、1,9-ノナンジオールジ(メタ)アクリレート、1,10-デカンジオールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレート、ビスフェノールAのエチレンオキサイド、プロピレンオキ사이ド付加物のジアクリレート、ビスフェノールA-ジエポキシーアクリル酸付加物などの2官能(メタ)アクリレート、トリメチロールプロパントリ(メタ)アクリレート、ペンタエリスリトールトリ(メタ)アクリレート、グリセリントリ(メタ)アクリレートなどの3官能(メタ)アクリレートが挙げられる。

【0035】

これらのうち、特に好ましいのは、ジエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、ポリエチレングリコールジ(メタ)アクリレート、グリセロールジ(メタ)アクリレートなどのジ(メタ)アクリレートである。

これらは単独あるいは混合して用いられる。

(熱硬化性成分)

本発明に係るバインダーとして好ましく用いることのできる前記熱硬化性成分としては、熱により硬化する官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマ

ーまたはポリマーが挙げられる。

【0036】

このような官能基として、エポキシ基、水酸基、カルボキシル基、アミノ基、イソシアネート基、ビニル基、ヒドロシリル基などが挙げられ、反応性の点からエポキシ基、ビニル基、ヒドロシリル基が好ましい。

このような官能基を有するモノマー、オリゴマー、プレポリマーあるいはポリマーとしては、たとえば、エポキシ系化合物、ウレタン系化合物、シリコーン系化合物などが挙げられる。このうち、熱硬化時間の短縮の観点からエポキシ系化合物およびシリコーン系化合物を用いることが好ましく、さらにエポキシ系化合物またはシリコーン系化合物は、エポキシ基、ビニル基またはヒドロシリル基を分子中に2個以上有していることが望ましい。

【0037】

このようなエポキシ系化合物の分子量は特に限定されないが、通常、70～20,000であり、好ましくは300～5000であることが望ましく、具体的には、前記エポキシ系化合物のオリゴマー、プレポリマーまたはポリマーなど一定の分子量以上を有する各種エポキシ樹脂が好ましく用いられる。このようなエポキシ系化合物としては、具体的には、たとえば、前記したフェノールノボラック型エポキシ樹脂、クレゾールノボラック型エポキシ樹脂、ビスフェノールA型エポキシ樹脂、ビスフェノールF型エポキシ樹脂、ビスフェノールAD型エポキシ樹脂、脂環式エポキシ樹脂、あるいはポリグリシジル（メタ）アクリレート、グリシジル（メタ）アクリレートと他の共重合モノマーとの共重合体などが挙げられる。

【0038】

なお、これらのフェノールノボラック型エポキシ樹脂等を熱硬化性成分として用いるときは、同時に樹脂状重合体成分を兼ねることもできる。

シリコーン系化合物としては、前記ビニル基を含有したシリコーンゴムを挙げることができ、硬化剤として用いるヒドロシリル基含有化合物との反応性から、ビニル基含有シリコーン型を好ましいシリコーン系化合物として挙げができる。これらのシリコーン系化合物を熱硬化性成分として用いるときには、同時

にゴム状重合体成分を兼ねることもできる。

【0039】

なお、ゴム状重合体成分も兼ねることのできるシリコーン系化合物の市販品としては、硬化剤であるヒドロシリル化合物を含有した、室温硬化型の二液タイプの付加型熱硬化性液状シリコーンゴムを挙げることができる。

これらの樹脂は単独で、あるいは混合して用いられる。

(光硬化性成分および熱硬化性成分の併用)

本発明で用いられるバインダーとして、前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とは、併用して用いることもできる。このような併用系においては、前記熱硬化性成分は、光硬化条件下においては硬化しないことが好ましい。このように、本発明に係るバインダーとして前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とを併用する場合、その混合割合（光硬化性成分／熱硬化性成分）は、好ましくは80／20～20／80重量%、さらに好ましくは70／30～30／70重量%、特に好ましくは40／60～40／60重量%であることが望ましい。前記光硬化性成分と前記熱硬化性成分とがこのような範囲にあると、半硬化状態の複合シート中の纖維状フィラーの該シートの厚み方向への配向が充分になされるとともに、該シートを硬化させると優れた接着性を有する複合シートを得ることができる。

【0040】

本発明で用いられるyこのような光硬化性成分と熱硬化性成分としては、前記（メタ）アクリル系化合物とエポキシ系化合物との組み合わせが、半硬化状態の熱伝導性複合シートの成形時間の短縮、優れた接着性の観点などから好ましい。

このような光硬化性成分と熱硬化性成分の混合方法は特に制限されないが、たとえば、光硬化性成分として前記アクリル系化合物モノマーを用い、熱硬化性成分として前記エポキシ系樹脂を用いる場合、アクリル系化合物モノマーに、エポキシ樹脂を溶解して混合することができる。

【0041】

なお、本発明で用いられるバインダーの成分として、光硬化性の官能基と、光硬化条件下で硬化しない熱硬化性の官能基とを1分子中に含む化合物を用いて、両成分を兼ねることもできる。このような光硬化性の官能基を含有する化合物と

して前記(メタ)アクリル化合物、熱硬化性の官能基として前記エポキシ基等が挙げられ、両成分を兼ねることのできる具体的な化合物としては、グリシジル(メタ)アクリルアミドなどのエポキシ(メタ)アクリルアミド、グリシジル(メタ)アクリレート、3,4-エポキシシクロヘキシル(メタ)アクリレートなどのエポキシ(メタ)アクリレートなどが挙げられる。

【0042】

また、不飽和二重結合を有する反応性モノマーもバインダー成分として含有することができ、このような反応性モノマーとしては、たとえば、ヒドロキシスチレン、イソプロペニルフェノール、スチレン、 α -メチルスチレン、p-メチルスチレン、クロロスチレン、p-メトキシスチレンなどの芳香族ビニル化合物、ビニルピロリドン、ビニルカプロラクタムなどのヘテロ原子含有脂環式ビニル化合物が挙げられる。

(光開始剤)

本発明に用いられるシート状組成物には、添加剤として前記光硬化成分の硬化の際に用いる放射線の種類に応じ、たとえば紫外線硬化による場合には光開始剤などを混合することができる。

【0043】

このような光開始剤は、本発明に係る光硬化条件下で、前記シート状組成物中に含まれる光硬化性成分を硬化させるものであればよく、また、光硬化性成分と熱硬化性成分と併用する場合は、光硬化性成分を硬化させ、かつ熱硬化性成分が硬化しなければよく、公知の光開始剤を用いることができる。

このような光開始剤としては、たとえばベンジル、ジアセチル等の α -ジケトン類；ベンゾイン等のアシロイン類；ベンゾインメチルエーテル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル等のアシロインエーテル類；チオキサントン、2,4-ジエチルチオキサントン、チオキサントン-4-スルホン酸、ベンゾフェノン、4,4-(ビス(ジメチルアミノ))ベンゾフェノン、4,4'-ビス(ジエチルアミノ)ベンゾフェノン等のベンゾフェノン類；アセトフェノン、p-ジメチルアミノアセトフェノン、 α , α' -ジメトキシアセトキシベンゾフェノン、2,2'-ジメトキシ-2-フェニルアセトフェノン、p-

メトキシアセトフェノン、2-メチル [4-(メチルチオ)フェニル]-2-メルフォリノ-1-プロパノン、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-メルフォリノフェニル)-ブタン-1-オン等のアセトフェノン類；アントラキノン、1,4-ナフトキノン等のキノン類；フェナシルクロライド、トリブロモメチルフェニルスルホン、トリス(トリクロロメチル)-s-トリアジン等のハロゲン化合物；ジ-t-ブチルパーオキサイド等の過酸化物；2,4,6-トリメチルベンゾイルジフェニルfosفينオキサイドなどのアシルfosفينオキサイド類等が挙げられる。また、市販品としては、イルガキュア184、651, 500, 907、CG1369、CG24-61、ダロキュア1116, 1173(以上、商品名、チバ・スペシャルティ・ケミカルズ(株)製)、ルシリングLR8728、TPO(以上、商品名、BASF社製)、ユベクリルP36(以上商品名、UCB社製)等を挙げることができる。

【0044】

このうち、バインダーとして光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用する場合に、シート状組成物に含まれる光硬化性成分が(メタ)アクリル系化合物で、熱硬化性成分がエポキシ系化合物である場合は、硬化速度の速いイルガキュア651、ルシリングTP0などの光開始剤を好ましく用いることができる。

このような光開始剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、光硬化性成分100重量部に対して、1~50重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、5~30重量部の割合で含まれることが特に好ましい。1重量部未満であると、酸素による感度の低下を受け易くなることがあり、50重量部を超えると相溶性が悪くなったり、保存安定性が低下したりすることがある。

【0045】

また、このような光開始剤と併用して、光開始助剤を用いることもできる。光開始助剤を併用すると、光開始剤単独の使用に比べ、開始反応が促進され、硬化反応を効率的に行うことができる。このような光開始助剤としては、通常用いられる光開始助剤を用いることができる。このような光開始助剤としては、たとえば、トリエタノールアミン、メチルジエタノールアミン、トリイソプロパノール

アミン、n-ブチルアミン、N-メチルジエタノールアミン、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどの脂肪族アミン、ミヒラーケトン、4,4'-ジエチルアミノフェノン、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸エチル、4-ジメチルアミノ安息香酸イソアミルなどが挙げられる。

(熱硬化剤)

本発明に用いられるシート状組成物には、熱硬化性成分の熱硬化を促進させるため熱硬化剤を混合してもよい。このような熱硬化剤は、公知の熱硬化剤を用いることができる。このような熱硬化剤としては、アミン類、ジシアンジアミド、二塩基酸ジヒドラジド、イミダゾール類、ヒドロシリル化合物、ビニルシリル化合物などが挙げられる。

【0046】

具体的には、ポリメチレンジアミン、ジエチレントリアミン、ジメチルアミノプロピルアミン、ビスヘキサメチレントリアミン、ジエチルアミノプロピルアミン、ポリエーテルジアミン、1,3-ジアミノシクロヘキサン、ジアミノジフェニルメタン、ジアミノジフェニルスルホン、4,4'-ビス(o-トルイジン)、m-フェニレンジアミン、2-フェニル-4-メチル-5-ヒドロキシメチルイミダゾール、ブロックイミダゾール、両末端ヒドロシリル基含有ポリジメチルシロキサン、両末端ビニル基含有ポリジメチルシロキサンなどが挙げられる。

【0047】

このような熱硬化剤の使用量は、実際の硬化速度、可使時間とのバランスなどを考慮して適量使用することが好ましいが、具体的には、熱硬化剤は、熱硬化性成分100重量部に対して、1~50重量部の割合でバインダーに含まれることが好ましく、特に好ましくは1~30重量部の割合で含まれることが望ましい。

なお、前記光開始剤および熱硬化剤の添加方法は特に限定されるものではないが、保存安定性、成分混合時の触媒の偏在防止などの観点から、バインダーに予め混合しておくことが好ましい。

【0048】

有機微粒子または無機微粒子(C)

本発明では、シート状組成物には、有機微粒子または無機微粒子(C)をバイ

ンダー中に適度に分散させる。このような有機微粒子または無機微粒子（C）は絶縁性の粒子であることが好ましい。

このような有機微粒子としては、たとえば、シリコーン樹脂、エポキシ樹脂、フェノール樹脂、スチレン樹脂、アクリル樹脂等の樹脂微粒子、あるいはシリコーンゴム、SBR、NBR等のゴム微粒子が挙げられ、このうち、シリコーン樹脂微粒子がバインダーへの分散性の観点から特に好ましい。

【0049】

無機微粒子としてはシ、たとえば、シリカ、アルミナ、炭酸カルシウム等の充填剤を用いることができ、また、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等の高い熱伝導性の無機微粒子を用いることもできる。このうち、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素等が好ましい。

このような本発明で用いる有機微粒子または無機微粒子（C）は、熱伝導率（ $\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ）が、好ましくは100以上、さらに好ましくは500以上、特に好ましくは1200以上であることが望ましい。

【0050】

本発明で用いられる有機微粒子または無機微粒子の平均粒径は、隣接する炭素繊維間距離により適宜選択されるが、好ましくは1～100 μm であり、さらに好ましくは2～50 μm であり、特に好ましくは2～20 μm であることが望ましい。

これらの有機微粒子または無機微粒子の添加量は組成物中の体積分率で2～50%であることが好ましく、さらに好ましくは5～30%である。有機微粒子または無機微粒子の添加量が2%未満の場合、絶縁性の低下を抑制する効果が不十分となりやすく、50%を超えると、繊維状フィラーの配向を阻害し、導電性が低下する傾向にある。

【0051】

シート状組成物の調製

本発明で用いられるシート状組成物に用いるシート形成用の組成物は、従来公知の方法をいずれも採用することができ、たとえば、バインダー、磁性を有する繊維状フィラー、あるいは必要に応じ、光開始剤、熱硬化剤あるいは無機充填剤

などを混合し、混練して、シート形成用の組成物を得る方法などが挙げられる。

【0052】

このような本発明のシート形成用の組成物の粘度は、温度25°Cにおいて10,000～1,000,000 cPの範囲内であることが好ましく、また、このようなシート用組成物は、ペースト状であることが好ましい。

本発明で用いる前記シート形成用の組成物をシート状に成形するには、従来公知の方法が採用できるが、塗布法、ロール圧延法、流延法などを採用しうる。

<複合シートの製造方法>

本発明に係る複合シートの製造方法の一例としては、たとえば、前記有機微粒子または無機微粒子(C)を分散させたバインダー(B)中に、磁性体および貴金属が付着させた纖維状フィラー(A)を含有するシート形成用の組成物を用い、該組成物をシート状に成形し、該シート状組成物の厚み方向に磁場を作用させて、表面に磁性体および貴金属が付着された纖維状フィラー(A)を、シートの厚み方向に配向させるとともに、該シート状組成物を光照射あるいは加熱により硬化あるいは半硬化させれば、異方導電性を有する複合シートを形成することができる。

【0053】

また、使用時に被覆物の表面に塗布などの用法により本発明に用いる異方導電性を付与しうるシート状組成物を被膜し、塗布された該シート状組成物の厚み方向に磁場を作用させて、表面に磁性体および貴金属が付着された纖維を配向させるとともに、塗布された該シート状組成物を光照射あるいは加熱により硬化あるいは半硬化させて異方導電性を有する複合シートを形成することもできる。

【0054】

このような磁性および導電性が付与された纖維の配向と、該シート状組成物の硬化または半硬化は、同時にあってよいし、配向させた後、硬化または半硬化を行ってもよい。

このようにして得られる複合シートにおいて、たとえば、表面に磁性および導電性が付与された纖維状フィラーの含有量(容量)は、前述した異方導電性シート用組成物と同様である。

【0055】

このようにして得られる複合シートは、たとえば、磁性を有する纖維状フィラーに導電性が付与されている場合、磁性を有する纖維状フィラーにより形成される導電部の抵抗を小さくすることができる。この場合、たとえば、異方導電性を有する複合シートの厚み方向の抵抗は、好ましくは $10\ \Omega$ 以下、さらに好ましくは $1\ \Omega$ 以下、特に好ましくは $0.1\ \Omega$ 以下の抵抗を示すことが望ましい。

【0056】

また、本発明に係る異方導電性を有する複合シートは、シートの厚みと垂直方向の絶縁性が高く、厚み方向の異方導電性に優れている。そして、このような異方導電性を有するシートの膜厚を大きくしても、導電部を低抵抗に維持することができる。

このような異方導電性を有する複合シートの厚さは、シートの用途、シートを用いる回路基板等の電極の高さなどにより異なり特に制限されないが、 $50\ \mu m$ ～ $1000\ \mu m$ 程度にすることができる。このため、電極の高さのばらつきを充分に吸収しうる程度のシート厚とすることができる。

【0057】

以下に、異方導電性を有する複合シートを例にとって、その成形方法をさらに詳細に説明する。

異方導電性を有する複合シートの具体例としては、たとえば、図1に示すように、本発明に係る異方導電性を有する複合シート1は、前記有機微粒子または無機微粒子2を分散させたバインダー3中に、磁性体および貴金属が付着された纖維状フィラー4が、シートの厚みの方向に配向している。

【0058】

なお図1は、本発明の異方導電性を有する複合シートの断面の模式図面である。

本発明で用いられるシート形成用の組成物をシート状にした前記シート状組成物あるいは被覆物表面に塗布したシート状組成物中の導電性が付与された磁性を有する纖維状フィラー(A)を、該シート状組成物の厚みの方向に配向させるために印可される磁場の強さは、好ましくは $500\sim50000$ ガウス程度、さら

に好ましくは2000~20000ガウス程度であり、磁場印加時間は好ましくは1~120分程度、さらに好ましくは5~30分程度である。磁場の印加は、室温下で行ってもよいし、必要に応じ加熱して硬化してもよい。

【0059】

このような異方導電性を付与しうるシート状組成物を硬化または半硬化する方法は、用いるバインダーの種類および要求するシート性能によって異なり制限されないが、たとえば、前記エポキシ樹脂をバインダー成分として、好ましくは80~180℃、さらに好ましくは100~160℃の範囲で加熱することによつて、異方導電性を付与しうるシート状組成物を硬化させることができる。このような加熱の方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、通常のヒーター等を用いて異方導電性を付与しうるシート状組成物を硬化させればよい。加熱時間は、特に制限されず、5~120分程度の範囲が好ましい。

【0060】

また、たとえば、前記（メタ）アクリル樹脂をバインダー成分として用いた場合には、光開始剤の存在下に、可視光線、紫外線、赤外線、遠紫外線、電子線、X線などの光を選択的に照射して、粘着性の異方導電性を有する複合シートを得ることもできる。光照射の方法は、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、たとえば、通常の光重合装置を用いて、前記異方導電性を有する複合シートに特定の波長の紫外線等を照射して行えばよい。紫外線蛍光灯の場合は、照射時間は2~3分程度であり、照射距離は5~10cm程度であり、高圧水銀灯の場合は、照射時間は10~20秒、照射距離は7~20cm程度であることが好ましい。

【0061】

なお、纖維状フィラー（A）がさらに熱伝導性を有しているものも、同様の方法により複合シートを製造することができる。

（光硬化性成分と熱硬化性成分とを併用した複合シートの製造方法）

バインダー成分として、前記光硬化性成分と、前記熱硬化性成分とを含んだシート状組成物から複合シートを製造する方法としては、たとえば、異方導電性を有する複合シートを例に取れば、異方導電性を付与しうるシート状組成物に対し

、可視光線、紫外線、赤外線、遠紫外線、電子線、X線などの光を選択的に照射して、硬化に必要なエネルギーを供給することによって、該シート状組成物中に含まれる光硬化性成分を硬化して、半硬化状態の複合シートを得たのち、使用の際に該半硬化状態の異方導電性を有する複合シートを、用いる基材の間、たとえば、電極部を含む半導体素子または半導体パッケージと、配線部を含む回路基板との間に挟み込んで熱圧着して硬化させて得ることもできる。

【0062】

このように、光硬化性成分と熱硬化性成分を併用する場合に、光照射により光硬化性成分を硬化させて、半硬化状態の異方導電性を有する複合シートを製造する方法は、前述した光硬化と同様、特に制限されず、公知の方法を用いることができ、たとえば、通常の光重合装置を用いて、前記異方導電性を有する複合シートに特定の波長の紫外線等を照射して行えばよい。紫外線蛍光灯の場合は、照射時間は2～3分程度であり、照射距離は5～10cm程度であり、高圧水銀灯の場合は、照射時間は10～20秒、照射距離は7～20cm程度であることが好ましい。

【0063】

また、未硬化のシート状組成物に磁場を作用させて、導電性が付与された磁性を有する纖維状フィラー（A）をシートの厚み方向に配向させつつ、光重合を行って半硬化した異方導電性を有する複合シートを得る工程手順は特に制限されず、磁場の印加と同時に光照射してもよいし、磁場の印加により導電性が付与された磁性を有する纖維状フィラー（A）を、シートの厚み方向に配向させた後、光照射して該シート状組成物を半硬化させてもよい。導電性が付与された磁性を有する纖維状フィラー（A）を充分に配向させる観点からは、磁場を印可させてこれらを配向させた後に、光照射して該シート状組成物を半硬化させることが好ましい。このような半硬化状態の異方導電性を有する複合シートを得る際の温度は、前記シート状組成物に含まれる熱硬化性成分が硬化しなければ特に制限されないが、通常室温程度で行えばよく、好ましくは20～100℃、さらに好ましくは20～60℃であることが望ましい。

【0064】

このような光硬化により半硬化した異方導電性を有する複合シートは、簡便かつ短時間で成形することができる。

なお、纖維状フィラー（A）がさらに熱伝導性を有している複合シートも、同様の方法により製造することができる。

（保護フィルム付き複合シート）

本発明で用いるシート形成用の組成物をシート状にしたシート状組成物は、その表面が保護フィルムで覆われていてもよく、該保護フィルムで覆われたシート状組成物を、前記と同様にして、磁場印加、光照射あるいは加熱により硬化または半硬化させれば、磁性を有する纖維状フィラー（A）がシートの厚み方向に配向した保護フィルム付きの複合シートを形成することができる。

【0065】

このような保護フィルム付きの複合シートは、その両面または片面が保護フィルムで覆われていればよいが、本発明においては、たとえば図2に示すように、複合シート1の両面が保護フィルム5で覆われているものが好ましい。また、たとえば、図3に示すように、2枚の保護フィルムで覆われた複合シート1は、シートの外周部に、2枚の保護フィルム5を所定距離離間して保持するスペーサー6を有していてもよい。なお、このようなスペーサーの材料は特に制限されないが、たとえば、SUSあるいはポリエチレンテレフタレートなどを好ましく用いることができる。スペーサーの、シートの厚み方向の長さ（厚さ）、外周方向の長さは、複合シートの厚み、サイズに依存して変更可能で、シート状組成物を保持できれば特に制限されない。

【0066】

このような保護フィルムの材料は、磁場の印加、光照射を損なわず、磁場の印加、紫外線等の光照射によりその保護フィルム材料が著しく劣化しなければ特に制限されないが、たとえば、透明であって、弾力性、耐光性を有し、複合シートを熱圧着などに供するために保護フィルムを剥離する場合に容易、かつ破断することなく剥離できる程度の強度を有しているフィルムが好ましく、たとえば、ポリエチレンテレフタレート（PET）、ポリイミド（PI）、ポリエチレン（PE）などを好ましく用いることができる。

【0067】

このような保護フィルムの厚さは特に制限されないが、複合シートからの剥離の容易性等の観点から、5～150μm程度であることが望ましい。

このようなシート状組成物を保護フィルムで覆う方法は特に制限されないが、たとえば、前記シート形成用の組成物をロール圧延法によってシート形成する際に、磁場を加えた状態のまま、該組成物を保護フィルムで挟み込みながら圧延して得ることができる。また、たとえば、スペーサー等により2枚の保護フィルムを並行に所定距離離間して保持し、該保護フィルム間に前記組成物を充填して形成することもできる。また、この際に磁場を印可した状態で行ってもよい。

【0068】

また、磁場を印可しながら複合シートを形成する工程において、スペーサーを固定したフィルム面上に前記シート形成用の組成物を塗布し、該塗布されたシート状組成物上に保護フィルムを密着させて、磁場の印加および光照射あるいは加熱を行い、両面が保護フィルムで覆われた硬化または半硬化した複合シートを形成することもできる。

【0069】

なお、このような保護フィルム付きの複合シートにおいても、纖維状フィラー(A)に導電性、熱伝導性が付与されたフィラーを用いれば、保護フィルム付きの異方導電性を有する複合シートあるいは保護フィルム付きの熱伝導性を有する複合シートとすることができます。

【0070】

【発明の効果】

本発明に係る複合シートは異方導電性を有するシートとして用いた場合、導電部の高密度化が可能で、かつ導電部が低抵抗であり、シートの厚み方向の導電性が高く、かつ厚みと垂直方向の絶縁性が高いという、優れた異方導電性を有している。また、過度の荷重が繰り返し与えられるような過酷な使用条件下でも、シート厚みと垂直方向の絶縁性が低下しにくく、耐久性に優れている。

【0071】

さらに、磁性を有する纖維状のフィラーとして纖維方向に高い熱伝導性を示す

フィラーを用い、微粒子として高い熱伝導性を有する絶縁性の無機微粒子を用いれば、異方導電性と同時に良好な熱伝導性を示すことができるので、半導体素子駆動時の発熱による誤動作の問題解決に有効である。

【0072】

【実施例】

以下、実施例に基づいて本発明をより詳細に説明するが、これらの実施例により本発明は限定されるものではない。

【0073】

【実施例1】

【異方導電性を有する複合シートの製造】

(1) 異方導電性を有する複合シート形成用の組成物の調製

平均膜厚0.8 μmとなるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚0.1 μmとなるように表面に銀を無電解メッキした平均直径10 μm、平均長さ100 μmの炭素纖維と、平均粒径2 μmの球状のシリコーンレジンを2液タイプの付加型熱硬化性液状シリコーンゴム（粘度10 P）に対し、それぞれ20体積分率（%）、20体積分率（%）の割合となるように加え、真空中で30分間混合し、異方導電性を有する複合シート形成用の組成物を得た。

(2) 異方導電性を有する複合シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約2000ガウスの磁場強度）上で、厚さ0.1 mmの棒状のスペーサを介して平行に設置された上記非磁性体板とPETフィルム（50 μm厚）との間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を磁石上に置いたままオーブンに投入し、100°Cに加熱し、硬化状態の厚さ0.1 mmの異方導電性複合シートを得た。この異方導電性を有する複合シートの厚み方向の異方導電性能等を以下の方法によって評価した。

<異方導電性試験>

(1) 厚み方向の導電性評価

60 μmφの電極が120 μmピッチで100個、直線的に配列された試験用基板の上に、上記異方導電性を有する複合シートを重ね、さらにその上から表面を

金メッキしたNi板を重ねた後、 200 g/mm^2 程度の加重を加え、電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性を有する複合シートの厚み方向の導電性を評価した。

(2) 厚み方向と垂直な方向の絶縁性評価

表面を金メッキしたNi板の代わりに、樹脂性の絶縁板を重ねた以外は上記と同様な構成で、隣り合う電極間の抵抗を測定することにより、異方導電性を有する複合シートの厚み方向と垂直な方向の絶縁性を評価した。

【0074】

また、下記方法により、熱伝導率を評価した。

(3) 耐久性評価

上記導電性評価、絶縁性評価において、シート厚の40%の歪みが加わるよう荷重を与えて測定を行なった後、荷重を解放する操作を100回繰り返して、抵抗値の推移より耐久性を評価した。

〈熱伝導性試験〉

図4は熱交流法によって、熱伝導性を有する複合シートの熱拡散率を評価する方法を示したもので、熱交流法によって温度変化の位相差 ($\Delta\theta$) を測定し下記数式2に示される関係に基づき熱拡散率 (α) を算出し、さらに、下記数式1に基づき、常法により別途求めた熱容量、密度の値から熱伝導性複合シートの厚み方向の熱伝導率 (λ) を得ることができる。

【0075】

図4に示すように、熱交流法によって温度変化の位相差 ($\Delta\theta$) を測定するシステムは、ファンクションジェネレーター10、ロックインアンプ11、パソコン12、サンプル7、電極8、9からなる。サンプル7の両面を電極8および9(ガラス板上にスパッタにより設けた金属薄膜)で挟み込み、一方の電極8に交流電圧を印可することにより、サンプル7の片面を加熱し、他方の電極9の抵抗変化から温度変化を検知し、図5にも示すように、応答の遅れから温度変化 (ΔT) の位相差 ($\Delta\theta$) を測定した。数式2に基づいて熱拡散率 (α) を求めるとともに、数式1に基づいて伝導率 (λ) を求めた。なお、通常条件においては、サンプルができるだけ圧縮しない条件で測定を行った。

【0076】

【数1】

$$\lambda = \alpha \times C_p \times \rho$$

 λ : 热伝導率 α : 热拡散率 C_p : 热容量(比热) ρ : 密度

【0077】

【数2】

$$\Delta \theta = \sqrt{(\pi f / \alpha)} \times d + \pi / 4$$

 $\Delta \theta$: 温度変化の位相差

f : 加熱周波数

d : サンプル厚

 α : 热拡散率

【0078】

【実施例2】

[異方導電性を有する複合シートの製造]

(1) 異方導電性を有する複合シート形成用の組成物の調製

平均膜厚0.8 μmとなるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚0.1 μmとなるように表面に金を無電解メッキした平均直径10 μm、平均長さ200 μmの炭素繊維と、平均粒径5 μmの窒化ホウ素粉末をビスフェノールAタイプエポキシ樹脂（EP828、油化シェルエポキシ（株）製）に対し、イミダゾール系硬化剤（2P4MHZ-PW、四国化成（株）製）を10重量%添加したバインダに対して、それぞれ15体積分率（%）、10体積分率（%）の割合となるように加え、真空中で30分間混合し、異方導電性を有する複合シート形成用の組成物を得た。

(2) 異方導電性を有する複合シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約2000ガウスの磁場強度）上で、厚さ0.2mmの棒状のスペーサを介して平行に設置された上記非磁性体板とPETフィルム（50μm厚）との間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。次いで、このシート状組成物を磁石上に置いたままオーブンに投入し、100℃に加熱し、硬化状態の厚さ0.1mmの異方導電性を有する複合シートを得た。

【0079】

得られた異方導電性を有する複合シートの異方導電性および熱伝導性の評価は、実施例1と同様にして行った。

【0080】

【実施例3】

【異方導電性を有する複合シートの製造】

(1) 異方導電性を有する複合シート形成用の組成物の調製

平均膜厚0.8μmとなるように表面にニッケルを無電解メッキした後、さらに平均膜厚0.4μmとなるように表面に金を無電解メッキした平均直径10μm、平均長さ200μmの炭素繊維と、平均粒径10μmの窒化ホウ素粉末を、ポリエチレングリコールジメタクリレート（PDE400、共栄社（株）製）に対し光開始剤（イルガキュアー651、チバガイギー（株）製）を5wt%添加した組成物にそれぞれ10体積分率（%）の割合となるように加え、真空中で30分間混合し、異方導電性を有する複合シート形成用の組成物を得た。

(2) 異方導電性を有する複合シートの製造

上記組成物を、厚さ方向に磁力線が通るような永久磁石（約2000ガウスの磁場強度）上で、厚さ0.2mmの棒状のスペーサを介して平行に設置された上記非磁性体板とPETフィルム（50μm厚）との間に圧延しながら、充填してシート状組成物を得た。ついで、シートの上方から紫外線照射装置により紫外線を1分間照射し、硬化状態の厚さ0.2mmの異方導電性を有する複合シートを得た。

【0081】

得られた異方導電性を有する複合シートの異方導電性および熱伝導性の評価は

実施例1と同様にして行った。

【0082】

【比較例1】

前記実施例1において、磁場を印可しないで硬化シートを得た以外は実施例1と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0083】

【比較例2】

前記実施例2において、表面に金を付着させなかつこと以外は実施例1と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様の方法で行った。

【0084】

【比較例3】

前記実施例3において、窒化ホウ素粉末を添加しなかつては実施例3と同様にして、シートを得た。

異方導電性、熱伝導性の評価は実施例1と同様の方法で行った。

(評価)

実施例1～3、比較例1～3のシートの異方導電性（厚み方向ならびに厚み方向と垂直な方向の導電性）を表1に示す。なお、厚み方向の抵抗については、 1Ω 未満の場合○、 $1\sim10\Omega$ の場合△、 10Ω を超える場合を×とした。厚みと垂直な方向の抵抗については $1M\Omega$ 以上の場合を○、 $1M\Omega$ 未満の場合を×とした。耐久性については、加圧を繰り返して、100回目の抵抗値の測定結果を測定して、同様の指標で評価した。

【0085】

実施例1～3、比較例1～3のシートの熱伝導率を、比較例3で得られたシートの熱伝導率に対して、それ以下の熱伝導率のものを×、同等もしくは2倍未満を△、2倍以上のものを○として評価した。結果を表1に示す。

【0086】

【表1】

表1

	異方導電性				熱伝導性
	厚み方向の抵抗	厚み方向と垂直な方向の抵抗	耐久性評価		
			厚み方向の抵抗	厚み方向と垂直な方向の抵抗	
実施例1	○	○	○	○	△
実施例2	○	○	○	○	○
実施例3	○	○	○	○	○
比較例1	×	×	×	×	×
比較例2	×	○	×	○	○
比較例3	○	○	○	×	—

【図面の簡単な説明】

【図1】 図1は、有機微粒子または無機微粒子を分散させたバインダー中に、表面に磁性体および貴金属が付着された纖維状フィラーが、シートの厚み方向に配向した異方導電性を有する複合シート断面の模式図である。

【図2】 図2は、保護フィルムで覆われた複合シート断面の模式図である。

【図3】 図3は、スペーサーを有する保護フィルムで覆われた複合シート断面の模式図である。

【図4】 図4は、熱交流法による熱伝導率の測定方法を示した図である。

【図5】 図5は、熱交流法による熱伝導率の測定方法のうち、温度変化の位相差を示した図である。

【符号の説明】

- 1 複合シート
- 2 有機微粒子または無機微粒子
- 3 バインダー
- 4 磁性体および貴金属が付着された纖維状フィラー
- 5 保護フィルム
- 6 スペーサ

7 サンプル

8 電極

9 電極

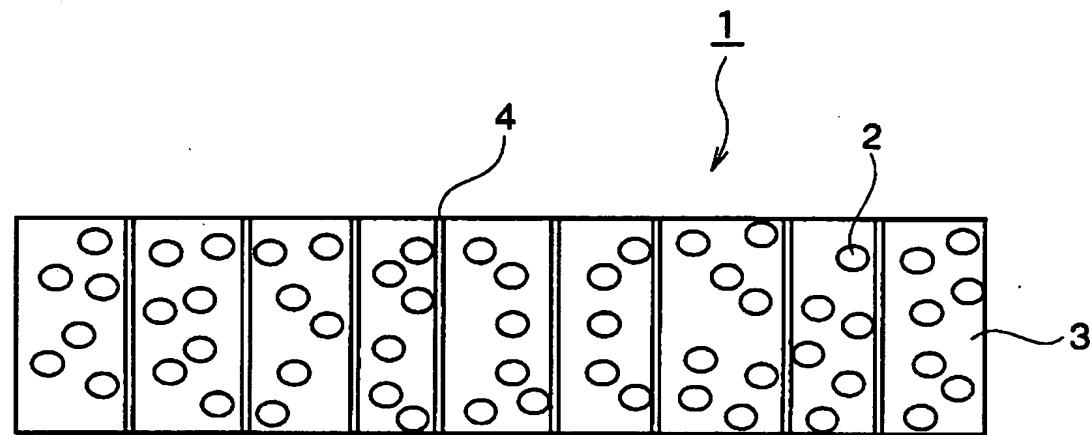
10 ファンクションジェネレーター

11 ロックインアンプ

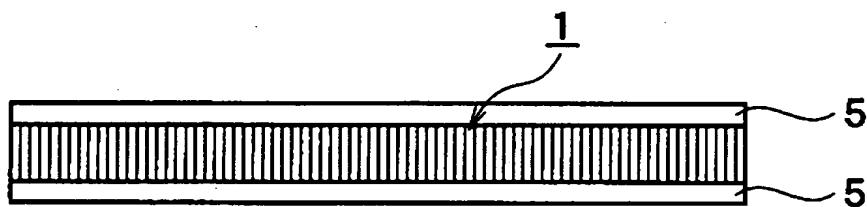
12 パソコン

【書類名】 図面

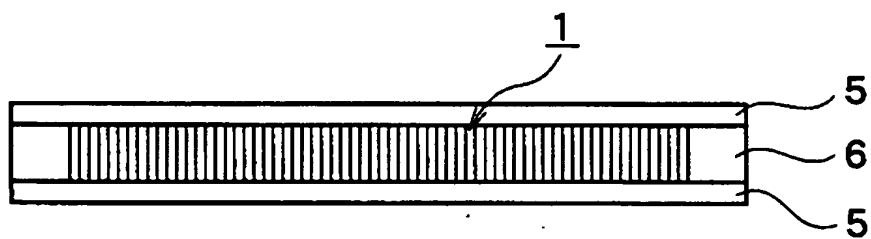
【図1】



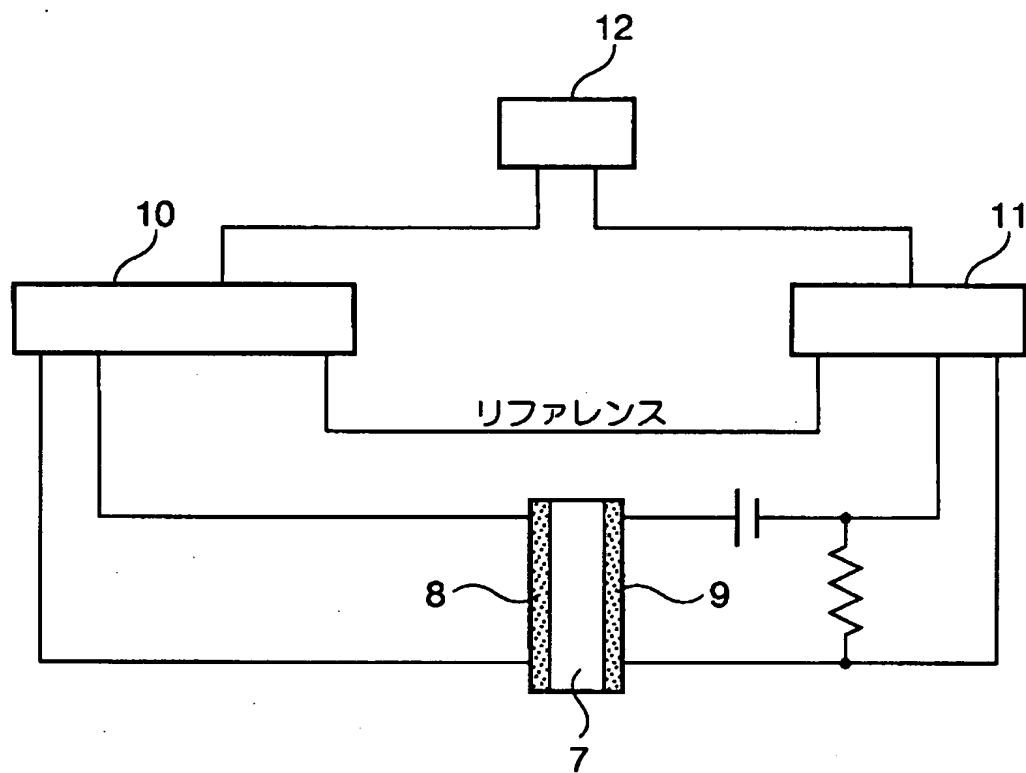
【図2】



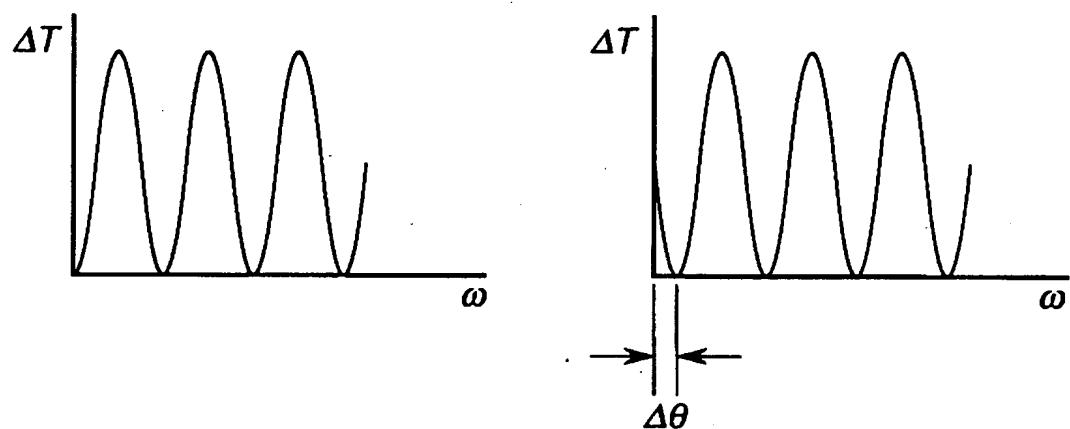
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【解決手段】 本発明に係る複合シートは、磁性を有する纖維状フィラー（A）と、熱および／または光で硬化したバインダー（B）と、有機微粒子または無機微粒子（C）とを含み、前記磁性を有する纖維状フィラー（A）がシートの厚み方向に配向していることを特徴としている。

【効果】 本発明に係る複合シートは、纖維状フィラー（A）が導電性を有する場合、導電部が低抵抗であって厚み方向の異方導電性が高く、耐熱性、機械的強度および半導体素子の電極部との接続安定性に優れる。また、過度の荷重が加えられた場合にもシート厚と垂直方向の絶縁性の低下が起こりにくく、耐久性にも優れている。しかも、纖維状フィラーが熱伝導性を有する場合は、さらに良好な熱伝導性を示し、半導体素子駆動時の発熱による誤動作の問題解決に有効である。

【選択図】 なし

出願人履歴情報

識別番号 [000004178]

1. 変更年月日 1997年12月10日

[変更理由] 名称変更

住 所 東京都中央区築地2丁目11番24号

氏 名 ジェイエスアール株式会社